

НЕОБРАТИМЫЕ ПОТЕРИ ЕМКОСТИ ПРИ ВНЕДРЕНИИ/ЭКСТРАКЦИИ ЛИТИЯ В ГРАФИТ-КРЕМНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

С.П. Куксенко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

Композиты «высокодисперсный кремний – графит» изготовлены механическим измельчением. Анализ микроструктуры, морфологии, природы поверхностных соединений и электрохимических параметров полученных материалов проведен РЭМ, РФЭС и электрохимическими методами. Гибридный электрод на основе искусственного графита марки MAG D-20 и кремния, измельченного в присутствии графита, не показал необратимой потери емкости из-за реакций восстановления природного слоя оксидов кремния и силанольных групп; это позволило увеличить обратимую удельную емкость до 445 мАч/г при эффективности первого цикла 92,6 %.

Введение

В последние годы проводятся интенсивные исследования по поиску альтернативных углероду анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), прежде всего в группе сплавов лития. Многие металлы и полупроводники, например, алюминий, олово и кремний, при взаимодействии с литием в процессе электрохимических реакций образуют сплавы (соединения внедрения лития в матрицу исходного металла или полупроводника), как бинарные (например, Li-Al, Li-Sb, Li-Sn, Li-Si), так и тройные (например, Li-Cu-Sn, Li-Cu-Sb), которые характеризуются удельными емкостями потенциально гораздо более высокими, чем у графитированных углеродных материалов. Если бы эти удельные емкости можно было получить обратимо, стало бы возможным заметное увеличение удельной энергии ЛИА. После сообщения [1] о промышленном выпуске фирмой Sony нового ЛИА типа Nexelion 14430W1 с гибридным анодом, состоящим из равных весовых частей графита и аморфной фазы сплава CoSn с размером частиц менее 1 мкм, идея использования сплавов лития получила дополнительный стимул для своего развития.

Много исследований в области ЛИА связано с кремнием, так как теоретическая удельная емкость сплава лития-кремния для его полностью литированного состава, $Li_{15}Si_4$, составляет 3579 мАч/г [2], что незначительно уступает значению этого же параметра для металлического лития и почти в десять раз превышает теоретическую удельную емкость графита. Как и в случае графита, образование сплава лития с кремнием протекает при низких потенциалах, менее 500 мВ относительно литиевого электрода сравнения; это позволяет применять его в классических 4 В системах, когда литированные оксиды кобальта, никеля, марганца используются как положительный электродный материал. Однако, внедрение такого большого количества лития в кремний сопровождается огромным изменением объема, которое приводит к растрескиванию и дезинтеграции частиц и потере электрического контакта с токоподводом [3]. Результатом является быстрая потеря обратимой емкости при продолжительном циклировании. Механический стресс наиболее сильно проявляется в первом цикле, где необратимая емкость может достигать 50 %.

Разрабатывается несколько методов уменьшения необратимой емкости первого

цикла и сохранения обратимой емкости кремнийсодержащего электрода при продолжительном циклировании. Перспективными, на наш взгляд, являются композиты, в которых гомогенно распределенный активный кремний имеет хорошее механическое сцепление с электропроводными и (в идеале) также электрохимически активными удерживающими материалами, такими как графит или неграфитированный углерод. Адгезия кремния с проводящей матрицей должна сохраняться даже при сильном механическом стрессе или растрескивании кристаллитов кремния. В этом контексте разрабатывается несколько методик: интенсивное измельчение кремния в смеси с графитом в шаровой мельнице [4 – 7], покрытие частиц кремния углеродом из газовой фазы [8], пиролиз плотной смеси прекурсоров [9]. Недостатком последних двух является трудность контроля за составом и гомогенностью композита.

Механическое измельчение позволяет получать гомогенные структуры композитов с контролируемым составом и размером фракций составляющих его порошков.

В предыдущих работах интенсивным механическим измельчением получали высокодисперсные кремний-углеродные композиты с относительно низким содержанием кремния и аморфизацией графита в процессе длительного измельчения. Эти композиты служили основой для исследуемых электродов [4 – 7].

Идея настоящей работы состоит в том, что если путем механического измельчения приготовить композит «высокодисперсный кремний – графит» с максимально возможным содержанием кремния, проводя инкапсулирование кремния тонким слоем графита и создавая условия минимального изменения морфологии графита, а затем изготовить гибридный электрод на основе смеси графита с относительно небольшим количеством полученного композита, то в таком электроде могут быть объединены достоинства кремния и графита – повышенная обратимая емкость и низкая необратимая потеря емкости.

Экспериментальная часть

В данной работе применен синтетический графит марки MAG D-20 фирмы Hitachi Kasei Coke & Chemical Co. (средний размер частиц – 20 мкм; удельная поверхность – 4,0 м²/г), природный графит (ПГ) и порошок кремния чистотой 98 %.

Механическое измельчение проводили в высокоскоростной шаровой вибромельнице SPEX 8000 с использованием стакана и шариков из нержавеющей стали. Перед механическим измельчением порошков стакан заполняли аргоном. Предварительные эксперименты показали, что оптимальными параметрами обладает композит, полученный измельчением в течение 15 мин смеси ПГ и предварительно подвергнутого механическому измельчению кремния в соотношении по весу 3 : 7. Для изготовления активного материала электродной массы полученный композит смешали вручную на воздухе с синтетическим графитом MAG в соотношении 5 : 95 (образец **A**). Для сравнения с полученным композитом приготовили аналогичную смесь высокодисперсного кремния и MAG в соотношении 5 : 95 (образец **B**). Порошок графита MAG без добавок обозначили как образец **C**.

Микроструктуру и поверхностную морфологию материалов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) типа Philips XL-30FEG, оборудованного EDX (energy dispersive X-ray) детектором.

Для анализа природы поверхностных соединений использовали рентгеновский фотоэлектронный спектроскоп (РФЭС) типа ESCA LAB 250.

Электродную массу, содержащую 97 вес. % активного материала, наносили в виде водной суспензии на медную фольгу толщиной 20 мкм, которая служила токоотводом. Электроды подвергали уплотнению и сушке при 150 °С в вакууме не менее 5 ч. После прессования типичная толщина электродов была 65 – 75 мкм; на 1 см² электрода

было заложено примерно 2,5 мАч (электроды **A** и **B**) или 2 мАч (электрод **C**) электрохимической емкости. Из электродной ленты вырезали диски диаметром 1,48 см². Для оценки электрохимических параметров электродов собирали полуэлементы, в которых металлический литий служил одновременно противозэлектродом и электродом сравнения. Исследуемый электрод, пропитанный органическим электролитом сепаратор и металлический литий укладывали в стопку в заполненном аргоном сухом боксе и герметизировали в виде дисковых элементов габарита 2016. Циклирование выполняли при плотности тока $C/10$ в диапазоне напряжений 0,005 В (режим заряда постоянным током/постоянным напряжением до достижения тока $C/200$) – 1,0 В (режим разряда постоянным током) при температуре 25 °С. Заряд и разряд полуэлемента относили, соответственно, к внедрению лития в активный материал электрода и к его экстракции из него. Удельную емкость электродов вычисляли в расчете на вес активных материалов.

Результаты и их обсуждение

РЭМ-изображение механически измельченного композита Si : ПГ (7 : 3) на рис. 1 свидетельствует о наличии мелких частиц кремния (менее 1 мкм) неправильной формы, проявляющихся как более яркие образования, что доказано EDX анализом при построении карты распределения элементов. Морфология графитовых частиц претерпевает незначительные изменения.

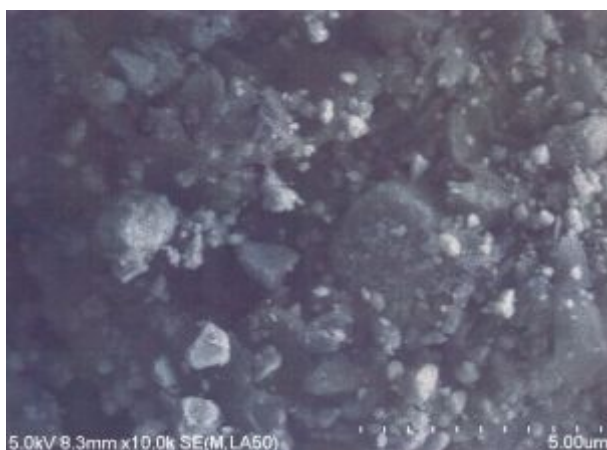


Рис. 1. РЭМ-изображение механически измельченного композита Si : ПГ (7 : 3).

В проведенных экспериментах было выявлено, что чем больше содержание кремния в смеси с ПГ, тем меньшим становится размер частиц кремния после механического измельчения и тем большими остаются кристаллиты графита. Это, по-видимому, связано с тем, что относительно твердый и хрупкий кремний ингибирует раскрошивание кристаллитов графита. И, наоборот, когда содержание графита в смеси высокое, замедляется раскрошивание кристаллитов кремния. Изучение карты распределения элементов показало, что частицы кремния инкапсулированы тонкими графитовыми слоями.

Результаты электрохимического циклирования электрода, содержащего полученный композит, представлены в таблице в сравнении с данными других электродов.

Добавление композита в электрод на основе MAG примерно на 30 % повышает его обратимую емкость при почти том же показателе эффективности первого цикла. Напротив, электрод с добавкой непосредственно высокодисперсного кремния демонстрирует резкое увеличение необратимой емкости и снижение значения E_1 .

Различие между электрохимическим поведением электродов с полученным композитом и с высокодисперсным кремнием проявляется только при первом заряде (рис. 2). Для электрода **B** характерно наличие длительного наклона кривой заряда до появления первой площадки потенциала. Такое поведение можно объяснить наличием на поверхности высокодисперсного кремния активных в этой области потенциалов

соединений и их отсутствием в случае измельчения кремния в присутствии графита.

Таблица. Удельная емкость первого цикла (C) и эффективность циклирования (E_1) электродов различного состава

Электроды	$C_{зар}$ (мАч/г)	$C_{раз}$ (мАч/г)	$C_{необр}$ (мАч/г)	$E_1, \%$
A (MAG + 5 вес. % (Si:ПГ (7:3), механическое измельчение))	481	445	36	92,6
B (MAG + 5 вес. % Si)	716	462	254	64,5
C (MAG)	368	345	23	93,9

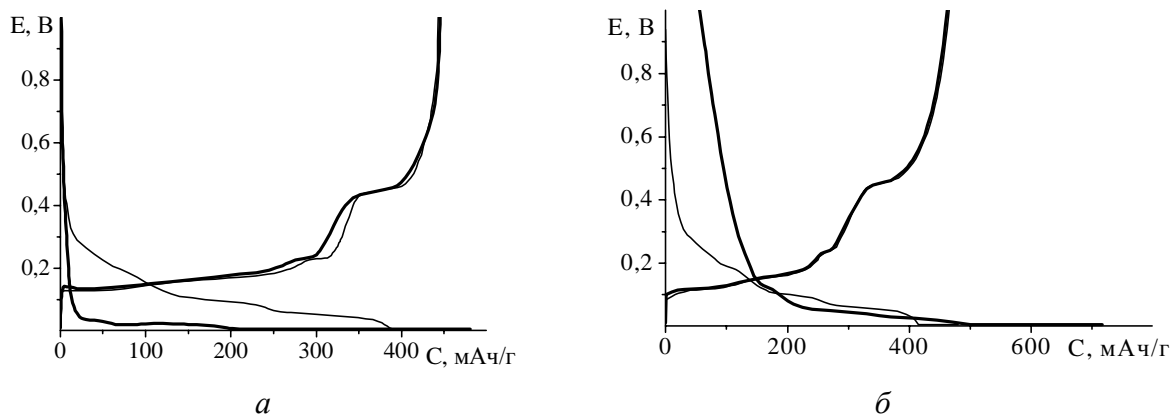


Рис. 2. Первый (толстая линия) и второй (тонкая линия) циклы заряда-разряда гибридных электродов **A** (*a*) и **B** (*б*)

Данные РФЭС (рис. 3) свидетельствуют о наличии пиков в области 103 и 99 эВ, соответствующих связям кремний – кислород и кремний – кремний, у высокодисперсного кремния и отсутствие пика при 103 эВ у кремния, полученного измельчением в присутствии графита. То есть природный слой оксидов кремния и силанольных групп, которые обычно продуцируются при контакте кремния с влажным воздухом, не проявляется на кремниевых кристаллитах полученного нами композита. Возможно, графитовые слои на поверхности композитного кремния защищают его от контакта с воздухом.

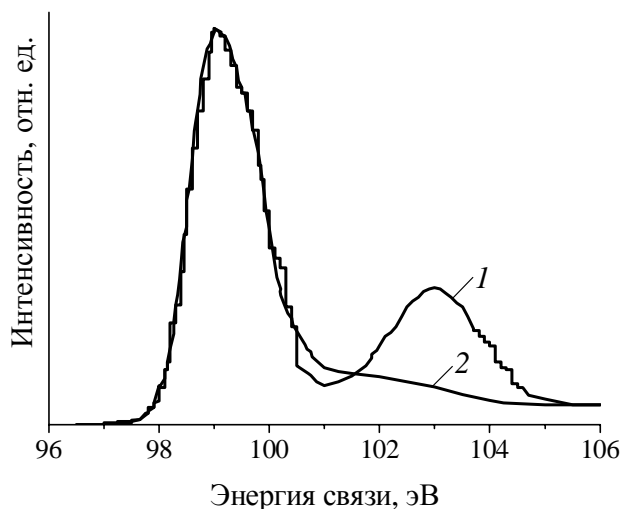


Рис. 3. РФЭС спектры поверхности порошков высокодисперсного кремния, полученных измельчением без графита (1) и с графитом (2).

Слой оксидов кремния с силанольными функциональными группами, по-

видимому, отвечает за необратимую потерю емкости при первом заряде электрода, так как он может реагировать с органическими растворителями, литиевой солью, органическими добавками и примесями [10]. Хотя изолирующий полифункциональный слой (ИПС) (термин, предложенный И.А. Кедринским [11]) в принципе также может образовываться, мы не считаем, что это является причиной начальной необратимой потери емкости в данном случае, так как нет заметного плато в области 0,5 – 0,7 В, где формируется ИПС. Разница в потенциалах между кривыми первого заряда и разряда на рис. 2, а объясняется кинетическими затруднениями электрохимической реакции. Стадийность процесса интеркалирования ионов лития в графит проявляется несколькими плато потенциалов отрицательнее 0,25 В отн. Li / Li⁺. В случае электрода А образование сплава с кремнием при первом заряде идет параллельно с интеркалированием графита. Образование сплава лития и кремния при первом заряде электрода В проявляется наклонной кривой в области 0,3 – 0,2 В. Примерно при 0,45 В для обоих электродов наблюдается плато, которое может быть отнесено к процессу экстракции лития из сплава. Заметим, что процессы внедрения / экстракции лития хорошо различимы для графита и кремния. Это означает, что оба вещества явно присутствуют в их химической форме, то есть не изменяются из-за возможной химической реакции, например, с образованием SiC, а только связаны через их поверхности.

Выводы

Показано, что путем механического измельчения в высокоскоростной шаровой вибромельнице можно получить композиты «высокодисперсный кремний – графит», в которых кристаллиты кремния не проявляют природного слоя оксидов кремния и силанольных групп и инкапсулированы тонким слоем графита.

Установлено, что морфология графита при механическом измельчении в присутствии большого количества высокодисперсного кремния не претерпевает значительных изменений.

Гибридные электроды на основе смеси графита с композитом «высокодисперсный кремний – графит» при относительно высоком содержании кремния в композите имеют повышенную обратимую емкость и высокую эффективность первого цикла. Такие электроды перспективны для использования в литий-ионных аккумуляторах.

Литература

1. Inoue H. High capacity negative electrode materials next to carbon: Nexelion // IMLB2006: International Meeting on Lithium Batteries. – 2006, June 18 -23. – Biarritz, France. – Abstr. № 228.
2. Obrovac M.N., Krause L.J. Reversible cycling of crystalline silicon powder // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V. 154, № 2. – P. A103 – A108.
3. High performance lithium battery anodes using silicon nanowires / C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui // Nature Nanotech. – 2008. – V. 3, № 1. – P. 31 – 35.
4. Lithium insertion in carbon-silicon composite materials produced by mechanical milling / C.S. Wang, G.T. Wu, X.B. Zhang, Z.F. Qi, W.Z. Li // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145, № 8. – P. 2751 – 2758.
5. Li-ion battery anode properties of Si-carbon nanocomposites fabricated by high energy multiring-type mill / B.-C. Kim, H. Uono, T. Sato, T. Fuse, T. Ishihara, M. Senna // Solid State Ionics. – 2004. – V. 172, № 1 – 4. – P. 33 – 37.
6. Wang G.X., Yao J., Liu H.K. Characterization of nanocrystalline Si-MCMB composite anode materials // Electrochem. Solid-State Lett. – 2004. – V. 7, № 8. – P. A250 – A253.
7. Datta M.K., Kumta P.N. Silicon, graphite and resin based hard carbon nanocomposite

- anodes for lithium ion batteries // J. Power Sources. – 2007. – V. 165, № 1. – P. 368 – 378.
8. Carbon-coated Si as a lithium-ion battery anode material / M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149, № 12. – P. A1598 – A1603.
 9. Kim I.-S., Kumta P.N. High capacity Si/C nanocomposite anodes for Li-ion batteries // J. Power Sources. – 2004. – V. 136, № 1. – P. 145 – 149.
 10. Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon / J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz // Electrochem. Solid-State Lett. – 2003. – V. 6, № 9. – P. A194 – A197.
 11. Коррозия анода в литиевых источниках тока / И.А. Кедринский, Л.К. Герасимова, В.И. Шилкин, И.И. Шмыдько // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 365 – 372.

IRREVERSIBLE CAPACITY LOSSES UPON LITHIUM INSERTION/EXTRACTION IN GRAPHITE – SILICON ELECTRODES

S.P. Kuksenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov str. 17, 03164 Kyiv-164*

Composites were prepared by mechanical milling containing graphite and fine silicon particles. The microstructure, morphology, nature of the surface compounds, and electrochemical performance of these materials were analyzed by SEM, XPS, and electrochemical methods. Hybrid electrode on the base of mixture of artificial graphite MAG D-20 and silicon ballmilled in the presence of graphite have shown on irreversible loss of capacity as a result of reductive reactions in the natural surface layer of silicon oxide involving silanol groups; it has given as a possibility to increase reversible specific capacity up to 445 mAh/g with the first cycle efficiency of 92.6 %.